

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1931-1932

N° 6

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Décembre 1931

PAR

Traian PETROVICI

Pharmacien de l'Université de Cluj

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

—
1931

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
ANNÉE 1931-1932 N° 6

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Décembre 1931

PAR

Traian PETROVICI

Pharmacien de l'Université de Cluj

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

—
1931

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, Doyen, *, § I.
 H. LEBEAU, Assesseur, O. *, § I.
 G. DURSSENT, Secrétaire, *, § I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, § I.	Botanique générale.
BEHAL, Membre de l'Institut,	
G. O. *, § I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, § I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *, § I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, § I.	Pharmacie chimique.
BOURGAULT, *, § I.	Chimie analytique.
GORIS, *, § I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, § I.	Physique.
DAMIENS, *, § I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, § I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, § I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, § I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, § I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, § I.	Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire :

RADAIS, O. *, § I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, *, § I.

DÉLÉPINE, O. *, § I.

GUERBERT, *, § I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *, § I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, § I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, § I.	Minéralogie.
BACH, § I.	Microbiologie.

AGREGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, § I.	MM. MASCRÉ, § I.	MM. BEDEL, § I.
PICON, § I.	FLEURY, § I.	RÉGNIER, § I.
	BACH, § I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, § I. agrégé chargé des	
T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, § I. et RÉGNIER, § I.	
agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, § I.	Micrographie.
LEROUX, § I.	Physique.
DEVAL, § I.	Microbiologie.
DELABY, *, § I., PICON, § I.,	
et MASCRÉ, § I., agrégés	
chargés des	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, § I.



A MON MAITRE

MONSIEUR P. LEBEAU
Professeur de Pharmacie chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris ;
Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage respectueux et témoi-
gnage de vive reconnaissance.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM

INTRODUCTION

Notre travail a pour objet l'étude de l'hyposulfite de calcium. L'emploi des hyposulfites, en général, ayant pris, dans ces dernières années, un développement marqué en thérapeutique, ce sel mérite de retenir l'attention, non seulement du fait de ses propriétés pharmacologiques intéressantes, mais aussi en raison de son utilisation comme matière première, en vue de la préparation d'autres hyposulfites officinaux.

C'est dans un mémoire, paru en 1820, que l'on trouve l'hyposulfite de calcium mentionné pour la première fois. L'auteur, le chimiste anglais HERSCHELL ⁽¹⁾, avait préparé ce composé en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution de polysulfure de calcium obtenue en faisant réagir, à l'ébullition, du soufre sur un lait de chaux étendu :

(1) HERSCHELL. — *An. Ch. Ph.*, t. 14, p. 353 ; 1820.

le sel cristallisait, par concentration des liqueurs, à une température inférieure à 60°. Ce produit contient six molécules d'eau de cristallisation. Il est stable à l'air, à la température ordinaire, mais il se recouvre, comme le phosphate de sodium, dit l'auteur, d'une croûte superficielle blanchâtre, sans perdre sa forme primitive, si on le maintient dans le vide sulfurique, ou bien à l'air à une température de 40°.

Depuis cette première étude, un certain nombre de chercheurs ont préconisé des méthodes de préparation différentes, et se sont efforcés de définir les propriétés caractéristiques de l'hyposulfite de calcium.

Tout d'abord, en 1845, GRAHAM ⁽²⁾ montre qu'il existe 12 à 30 % d'hyposulfite de calcium dans le mélange de sels de chaux ayant servi à la purification du gaz d'éclairage.

Un deuxième procédé de préparation est indiqué par KESSLER ⁽³⁾, qui obtient ce sel en mélangeant deux solutions concentrées et chaudes de chlorure de calcium et d'hyposulfite de sodium : par refroidissement, il se dépose une grande quantité de chlorure de sodium que l'on sépare; puis, en évaporant la liqueur à une température inférieure à 50°, on constate que la solution se trouble lorsque l'on atteint un certain degré de concentration. On décante alors, et

(2) GRAHAM. — *Ph. Mag.*, t. 27, p. 178 ; 1845, d'après *J. Prakt. Chem.*, t. 36, p. 48 ; 1845.

(3) KESSLER. — *An. Ph. Ch. Pogg.*, t. 74, p. 282 ; 1848.

on laisse les eaux-mères refroidir jusque vers 30°. L'hyposulfite de calcium se dépose seul dans ces conditions.

KOPP ⁽⁴⁾ prépare ce sel d'une façon analogue à celle qu'emploie HERSCHELL : il fait passer un courant de gaz sulfureux dans une solution de bisulfure S^2Ca obtenue en faisant bouillir de l'eau contenant du soufre et du sulfure de calcium provenant de la fabrication du carbonade de soude LEBLANC. Cet auteur constate que le sel ainsi obtenu n'est pas stable à l'air, et qu'il se décompose, même en vase clos, en sulfite de calcium et soufre.

En 1863, LANEAU ⁽⁵⁾ indique une nouvelle technique qui consiste à faire digérer du soufre et du sulfite de calcium dans l'eau, à 40°, et à faire cristalliser l'hyposulfite de calcium entre 30° et 40°. En outre, le même auteur préconise une modification des proportions de soufre et d'hydroxyde de calcium qu'emploie HERSCHELL. Le sel ainsi obtenu est efflorescent à l'air, et peut perdre 6 molécules d'eau.

Un peu plus tard, en 1884, DIVERS et SHIMIDZU ⁽⁶⁾ étudient dans quelles conditions l'hyposulfite de calcium prend naissance au cours de l'oxydation des sulfure et sulfhydrate de calcium, et ils mettent en évidence le rôle joué par le pentasulfure de calcium : S^5Ca , dans ces transformations, dans lesquelles l'hy-

(4) KOPP. — *B. Soc. Mul.*, t. 28, p. 436 ; 1857, d'après Gmelin-Kraut, t. 2, p. 243 ; 1909.

(5) LANEAU. — *J. Chim. Méd.*, t. 9, p. 150 ; 1863.

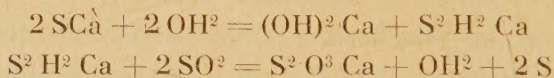
(6) DIVERS et SHIMIDZU. — *J. Chem. Soc.*, t. 45, p. 286 ; 1884.

drogène sulfuré peut prendre naissance, et dont certaines sont des réactions d'équilibre.

DONATH et MÜLLER ⁽⁷⁾, pour préparer l'hyposulfite de sodium, utilisent comme matière première l'hyposulfite de calcium. Ils obtiennent ce dernier sel par oxydation, au moyen du bioxyde de manganèse, du sulfure de calcium provenant de la réduction au rouge et à l'abri de l'air du gypse par le charbon de bois.

En 1902, SOREL ⁽⁸⁾ passe en revue les différents procédés que l'on peut employer, en partant du sulfure de calcium comme produit initial, pour préparer l'hyposulfite de calcium, et rappelle l'interprétation des réactions données par divers auteurs.

En particulier, SOREL indique que la transformation du sulfure de calcium en hyposulfite de calcium par l'eau à l'ébullition, puis par l'action d'un courant de gaz sulfureux, peut être représentée par les équations suivantes :



D'après JULLIEN, ce processus est beaucoup plus complexe, en raison de la présence de polysulfure, et aussi de l'influence oxydante de l'air atmosphérique sur le sulfhydrate et le sulfure de calcium.

(7) DONATH et MÜLLER. — *Polyt. J. Dingler*, t. 267, p. 143; 1888, d'apr. *Jahresb.*, p. 2689; 1888.

(8) SOREL. — *La grande industrie chimique minérale*, Paris, 1902.

SOREL signale également le procédé de TOWNSEND et WALKER, dans lequel la préparation de l'hyposulfite de calcium est réalisée par oxydation, à l'aide d'un courant d'air, des charrées de soude, puis par concentration des eaux-mères sous pression réduite.

HAYWOOD⁽⁹⁾, THATCHER⁽¹⁰⁾, BODNAR⁽¹¹⁾, se sont préoccupés de déterminer la composition de solutions employées comme insecticides, et préparées par ébullition d'un lait de chaux avec du soufre. Ces auteurs constatent qu'elles contiennent de l'hyposulfite et des polysulfures de calcium, mais ils ne tombent pas d'accord sur la nature de ces derniers corps; toutefois, ils semblent admettre l'existence du pentasulfure : $S^5 Ca$, comme en rend compte l'équation :



Des recherches sont faites, en 1923, par RUSSEL BICHOWSKY⁽¹²⁾, sur la décomposition de l'hyposulfite de calcium en solution aqueuse à diverses températures. Cet auteur établit qu'il s'agit d'une réaction d'équilibre pouvant être représentée par l'équation :



Quant aux caractères et propriétés de l'hyposul-

(9) HAYWOOD. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 27, p. 244; 1905.

(10) THATCHER. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 30, p. 63; 1908.

(11) BODNAR. — *Chem. Zeit.*, t. 39, p. 715; 1915.

(12) RUSSEL BICHOWSKY, — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 45, p. 2225; 1923.

fite de calcium, ils ont été étudiés plus ou moins brièvement par quelques auteurs.

Tout d'abord, sa composition a été établie par HERSCHELL ⁽¹⁾ et LANEAU ⁽⁵⁾, qui s'accordent à considérer l'hyposulfite de calcium cristallisé comme contenant 6 molécules d'eau de cristallisation :

	HERSCHELL	LANEAU
Chaux (Ca O)	21,71	21,53
Acide (S ² O ²)	36,71	36,93
Eau (OH')	41,58	41,54

La solubilité du sel a fait l'objet d'un certain nombre de déterminations, mais les résultats semblent assez imprécis; d'après :

HERSCHELL ⁽¹⁾, à 3°, 1 partie de sel est soluble dans 1 partie d'eau;

POLONOWSKY ⁽¹³⁾, à 10°, 1 partie de sel est soluble dans 2 parties d'eau;

ROSCOE-SCHORLENNER ⁽¹⁴⁾, à 18°, 1 partie de sel est soluble dans 2 parties d'eau.

KREMAN et RODEMUND ⁽¹⁵⁾ ont tracé le diagramme carré de cristallisation des différentes phases solides du système :

Hyposulfite de sodium — Azotate de calcium en solution aqueuse, pour les températures de 9° et de 25°. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence l'existence d'un sel triple :

(13) POLONOWSKY. — *B. Soc. Ch.*, t. 31, p. 806 ; 1922.

14) ROSCOE-SCHORLENNER. — *Ausführliches Lehrbuch d. Chemie*, d'après *Z. Anal. Chem.*, t. 37, p. 295 ; 1898.

(15) KREMAN et RODEMUND. — *Z. anorg. chem.*, t. 86, p. 374 ; 1914.



stable entre 9° et 25°.

La forme cristalline de l'hyposulfite de calcium a été étudiée par HERSCHELL ⁽¹⁾, LANEAU ⁽⁵⁾, MITSCHERLICH ⁽¹⁶⁾, ZEPHAROVICH ⁽¹⁷⁾, WULFF ⁽¹⁸⁾ et ASTBURY ⁽¹⁹⁾. D'après les recherches les plus récentes, ce sel cristalliserait dans le système triclinique pinacoïdal.

CLARKE et RICHARDSON ⁽²⁰⁾ ont fourni, pour la densité du sel à l'état de fins cristaux, les valeurs suivantes :

- à 13°,5.....	d = 1,8715
à 16°	d = 1,8728

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'éclaircir certains points restés obscurs dans les propriétés de l'hyposulfite de calcium, et d'étudier, en particulier, quels sont les hydrates qu'il est susceptible de fournir. En outre, nous nous sommes efforcé de déterminer quels sont les divers facteurs qui influent sur sa stabilité. Par ailleurs, nous avons cherché à établir selon quel processus ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe dans le vide à différentes températures.

Mais, avant d'aborder cette étude, il nous a paru

(16) MITSCHERLICH. — *An. Ph. Chem. Pogg.*, t. 8, p. 427 ; 1826.

(17) ZEPHAROVICH. — *Sitz. Akad. Wien*, t. 45, p. 499 ; 1862, d'après GROTH : *Chemische Krystallographie*, t. 2, p. 676 ; 1908.

(18) WULFF. — *Z. Krys.*, t. 36, p. 32 ; 1902.

(19) ASTBURY. — *Nature*, t. 112, p. 53 ; 1923. London Univ. Coll., d'après *Chem. Zentr. Bl.*, t. 3, p. 596 ; 1923.

(20) CLARKE et RICHARDSON. — *Am. J. Sc.*, t. 14, p. 281 ; 1877, d'après *Jahresb.*, p. 43, 1877.

indispensable d'examiner la valeur des diverses méthodes qui ont été proposées pour la préparation de l'hyposulfite de calcium, en vue de choisir celle qui conduit à l'obtention du sel le plus pur, et d'être en mesure de déterminer ainsi les propriétés d'un produit bien défini.

Nous avons réuni, dans un premier chapitre, l'ensemble des procédés de dosages utilisés au cours des recherches que nous avons entreprises.

L'exposé de cette thèse comporte donc trois parties :

I. — DESCRIPTION DES MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES AU COURS DE CE TRAVAIL.

II. — ETUDE CRITIQUE DES PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM.

III. — PROPRIÉTÉS DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM PUR :

- a) Solubilité;
- b) Etude de la déshydratation du sel ordinaire à six molécules d'eau;
- c) Décomposition du sel sous l'action de la chaleur.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous prions respectueusement M. le Professeur P. LEBEAU d'agréer le témoignage de notre profonde gra-

titude pour l'accueil si bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire.

Nous remercions vivement M. G. COURTOIS, Assistant du Cours de Pharmacie chimique, pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de nos recherches.

Nous ne saurions également oublier l'aide efficace et amicale que nous a apportée notre excellent camarade M. A. MORETTE.

Enfin, nous tenons à assurer de notre reconnaissance nos premiers Maîtres de la Faculté de Pharmacie de Cluj.

CHAPITRE PREMIER

Description des méthodes analytiques utilisées

Nous avons été amené à étudier systématiquement, au cours de notre travail, un certain nombre de précipités, de sels, de solutions, de résidus, obtenus, soit dans l'étude des procédés de préparation, soit dans l'étude de la décomposition de l'hyposulfite de calcium.

Dans certains cas, l'analyse quantitative de ces produits porte sur des mélanges relativement complexes, et nous pouvons nous trouver en présence, sinon de tous les corps suivants, du moins de quelques-uns d'entre eux :

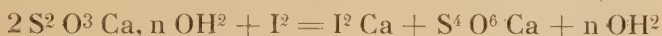
- Sulfite de calcium : $\text{SO}_3^{\cdot} \text{Ca}$
- Hyposulfite de calcium : $\text{S}^2 \text{O}_3^{\cdot} \text{Ca}$
- Sulfhydrate de calcium : $\text{S}^2 \text{H}^2 \text{Ca}$
- Monosulfure de calcium : SCa
- Polysulfure de calcium : $\text{S}^n \text{Ca}$

Nous avons également à envisager le dosage du calcium et celui du chlore en présence de certains des dérivés cités précédemment.

Les techniques utilisées dans chaque cas sont indiquées ci-dessous :

I. — DOSAGE DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM SEUL.

La détermination de l'hyposulfite de calcium est faite par iodométrie, à la manière habituelle. L'équation représentative de la réaction est la suivante :



Il en résulte que :

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^3 \text{ de solution } 1 \text{ N}/10 &= 0^r,026 \text{ S}^2 \text{O}^3 \text{Ca}, 6 \text{ OH}^2 \\ &= 0,017 \text{ S}^2 \text{O}^3 \text{Ca}, \text{OH}^2 \end{aligned}$$

II. — DOSAGE DU SOUFRE DANS UNE SOLUTION RENFERMANT DES SULFITE, HYPOSULFITE ET SULFURES DE CALCIUM.

Pour effectuer cette analyse, nous avons utilisé une méthode préconisée par SANDER ⁽²¹⁾, en 1915, et modifiée par WÖBER ⁽²²⁾, en 1917, dans laquelle nous supposons avoir affaire au mélange :



exempt d'acide sulfureux libre.

(21) SANDER. — *Chem. Zeit.*, t. 39, p. 945 ; 1915.

(22) WÖBER. — *Chem. Zeit.*, t. 41, p. 569 ; 1917.

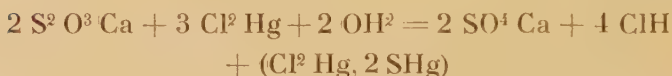
a) *Dosage du soufre provenant de l'hyposulfite de calcium.*

Dans une prise d'essai de 10 cm³ d'une solution de concentration convenable en produits sulfurés, on verse un excès d'une liqueur de chlorure mercurique à 5 pour 100, et on agite jusqu'à ce que le précipité noir primitivement formé devienne parfaitement blanc. Dans ces conditions :

les sulfures fournissent du chlorure de calcium et du chlorosulfure de mercure, Cl² Hg, 2 SHg;

le sulfite de calcium donne un sel double;

l'hyposulfite de calcium se décompose, et il y a formation de sulfate de calcium, de chlorosulfure de mercure et d'acide chlorhydrique, ainsi que l'on peut s'en rendre compte par l'équation suivante :



L'acide chlorhydrique ainsi libéré est dosé au moyen d'une solution titrée de soude en présence d'hélianthine. Pour cela, après avoir ajouté à la solution ainsi traitée un léger excès d'une liqueur de chlorure d'ammonium à 20 %, afin d'éviter toute précipitation d'oxyde mercurique, on introduit goutte à goutte une solution de soude N/10 jusqu'à virage au jaune de l'hélianthine. Soit *a* le nombre de cm³ de soude N/10 employé; le poid A de soufre et celui A' d'hyposulfite de calcium cristallisé correspondant.

contenus dans la prise d'essai, sont donnés respectivement par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} A' [S^2 O^3 Ca, 6 (OH^2)] &= 0 \text{ gr. } 013 \times a \\ A (S) &= 0 \text{ gr. } 003206 \times a \end{aligned}$$

b) *Dosage du soufre provenant des polysulfures de calcium.*

Le principe du dosage repose sur ce fait que l'oxydation à chaud d'un mélange de polysulfures et d'hyposulfite de calcium par l'eau oxygénée concentrée, en présence d'une quantité connue d'alcali en excès, s'effectue avec fixation de soude à l'état de sulfate de sodium. Une détermination de l'alcali en excès par acidimétrie permet d'évaluer la quantité de soude utilisée et, par là même, celle du soufre oxydé, les équations représentatives des diverses réactions d'oxydation étant les suivantes :

- 1) $S^5 Ca + 8 Na OH + 16 O = SO^4 Ca + 4 SO^4 Na^2 + 4 OH^2$
- 2) $S^2 O^3 Ca + 2 Na OH + 4 O = SO^4 Ca + SO^4 Na^2 + OH^2$
- 3) $SO^3 Ca + O = SO^4 Ca$

L'examen de ces formules montre que, si l'on soustrait de la quantité totale de soude trouvée, celle correspondant à l'oxydation d'un atome de soufre de l'hyposulfite (équation 2), et calculée d'après le dosage de ce sel effectué dans le paragraphe précédent, on a

la proportion de soude combinée, sous forme de sulfate, au soufre des polysulfures.

Le mode opératoire est le suivant :

A une prise d'essai de solution égale à celle faite dans le cas du dosage de l'hyposulfite de calcium, soit 10 cm^3 , on ajoute 10 cm^3 de liqueur N de soude et un excès d'eau oxygénée concentrée et neutralisée. On chauffe le tout jusqu'à dégagement abondant d'oxygène. L'oxydation terminée, on étend la solution à un volume de 100 cm^3 .

Sur un prélèvement de 20 cm^3 de cette solution, on détermine l'excès d'alcali. Pour cela, on ajoute, afin de dissoudre le sulfate de calcium formé, 20 cm^3 d'acide chlorhydrique N/10 correspondant à 2 cm^3 de soude N, et on dose l'excès d'acide, équivalent à l'alcali libre, au moyen d'une solution de soude N/10, en présence d'hélianthine. Soit b le nombre de cm^3 de Na OH N/10, celui correspondant à la prise d'essai de 10 cm^3 sera de : $5b$.

Etant donné ce qui a été dit plus haut, pour avoir l'alcalinité correspondant au soufre des polysulfures, il suffit de retrancher du volume total trouvé en soude titrée celui équivalent à un atome de soufre de l'hyposulfite, et qui est représenté par le chiffre a , obtenu lors du dosage de l'hyposulfite sur la même prise d'essai de 10 cm^3 .

L'alcalinité correspondant au soufre des polysulfures est donc représentée par :

$$(5b - a)\text{ cm}^3 \text{ Na OH N/10}$$

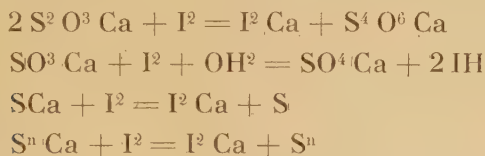
Le poids B du soufre des polysulfures transformé en sulfate de sodium est égal à :

$$B = 0,001603 (5b - a)$$

c) Dosage du soufre provenant du monosulfure de calcium.

La proportion du soufre, provenant des polysulfures, non dosé dans l'essai précédent et pouvant être considéré comme étant à l'état de monosulfure, est évaluée par iodométrie.

Comme, en outre, il y a dans la solution du sulfite et de l'hyposulfite de calcium, l'action de l'iode sur les différents constituants en présence est représentée par les équations classiques suivantes :



A un prélèvement de 10 cm³ de solution identique aux précédentes, on ajoute un excès connu de liqueur d'iode N/10 préalablement acidulée par addition de 10 cm³ de solution ClH N/10. L'excès d'iode est titré avec une solution N/10 d'hyposulfite de sodium. Soit c le nombre de cm³ d'iode N/10 employé; celui-ci correspond à la somme des sulfure, sulfite et hyposulfite de calcium.

La teneur en sulfite est déduite d'un dosage acidi-

métrique. Pour cela, on ajoute, à la solution du dosage iedométrique, de l'hélianthine, et on titre son acidité avec une solution N/10 de soude, soit d le nombre de cm^3 . Le poids C de soufre à l'état de sulfite de calcium est de :

$$C = 0,001603 (d - 10)$$

Sachant, d'après des dosages précédents, que la proportion d'hyposulfite de calcium contenue dans la prise d'essai correspond à $\frac{a}{2}$ cm^3 d'iode N/10, il est facile de déduire la quantité de soufre D correspondant au monosulfure servant de support aux polysulfures, soit : -

$$D = 0,001603 (c - [(d - 10) + \frac{a}{2}])$$

d) Dosage du soufre total.

Tous les composés sulfurés sont oxydés, soit par l'eau de brome, soit par l'eau oxygénée en milieu ammoniacal, et donnent naissance à du sulfate de calcium.

La solution ainsi traitée est étendue d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, afin d'obtenir une dissolution totale du sulfate de calcium, puis additionnée à chaud de chlorure de baryum. Le sulfate de baryum précipite. Son dosage est effectué selon la technique habituelle. Soit p le poids de sul-

fate de baryum, celui du soufre total P contenu dans la prise d'essai est de :

$$P = 0,137 \times p$$

Ce dosage permet le contrôle de l'ensemble des déterminations partielles décrites ci-dessus.

III. — DOSAGE DU CALCIUM.

Le calcium, précipité sous la forme d'oxalate, est pesé à l'état de sulfate de calcium.

La prise d'essai de solution sulfurée est additionnée d'oxalate d'ammonium à chaud, en milieu ammoniacal et en présence de chlorure d'ammonium.

L'oxalate de calcium formé est recueilli sur un filtre, séché et calciné, puis décomposé par l'acide sulfurique dilué. Après dessiccation et calcination, on pèse le sulfate de calcium; soit p la quantité de sulfate ainsi déterminée, le poids de calcium E correspondant est de :

$$E = 0,294 \times p$$

IV. — DOSAGE DU CHLORE EN PRÉSENCE DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM.

Nous avons établi qu'il est possible de doser le chlore dans un mélange d'hyposulfite de sodium et de chlorure de calcium, par la méthode CHARPENTIER-

VOHLARD, si l'on a soin de prendre certaines précautions.

Pour éliminer la cause d'erreur due à l'acide hyposulfureux, qui détermine en présence d'azotate d'argent la formation d'un précipité noir de sulfure d'argent, nous avons constaté qu'il suffit d'ajouter préalablement à la solution prélevée, et à froid, une quantité convenable d'acide azotique. Celui-ci décompose l'hyposulfite en libérant du soufre et l'acide correspondant, dont une petite partie se dégage, mais dont la plus grande proportion est oxydée et passe en solution à l'état d'acide sulfurique.

Une prise d'essai de 20 cm^3 de solution est introduite dans une fiole jaugée de 200 cm^3 . Après addition de 20 à 30 cm^3 d'acide azotique à 20 pour 100, on abandonne le mélange au repos pendant 24 heures, pour obtenir une oxydation totale de l'acide sulfureux. On étend au trait de jauge avec de l'eau distillée, et on filtre pour séparer le soufre. Sur 100 cm^3 du filtrat, correspondant à 10 cm^3 de solution initiale, on dose finalement l'acide chlorhydrique par la technique CHARPENTIER-VOHLARD.

A titre d'exemple, nous donnons ci-après les résultats obtenus au cours de dosages effectués à partir des solutions de chlorure de titres connus renfermant 2 pour 100 d'hyposulfite de calcium,

	<u>I</u>	<u>II</u>
Teneur théorique en Cl pour 100 cm ³ de solution	0,0978	0,5427
Trouvé	{ 0,097	0,542
	{ 0,097	0,542
	{ 0,097	0,540

L'examen de ce tableau montre que la précision
de la technique utilisée est tout à fait satisfaisante.

CHAPITRE II

Etude critique des procédés de préparation

La plupart des procédés de préparation préconisés par les différents auteurs peuvent être ramenés à deux types :

1° Formation d'un polysulfure de calcium soluble dans l'eau, en faisant bouillir un lait de chaux étendu avec du soufre; séparation du résidu insoluble et décomposition de la solution polysulfurée, sous l'action d'un courant d'anhydride sulfureux, avec production d'hyposulfite de calcium. C'est à ce groupe que se rattachent les modes opératoires donnés par HERSCHELL, puis par LANEAU.

2° Double décomposition entre une solution d'hyposulfite de sodium d'une part, et une solution de chlorure de calcium d'autre part. Cette technique est celle qui a été indiquée par KESSLER.

Les procédés décrits par ces différents auteurs

comportent de nombreuses imprécisions, et nous avons, tout d'abord, cherché à combler cette lacune en déterminant, pour les deux cas envisagés, les conditions dans lesquelles il y a lieu de se placer pour obtenir un sel pur, bien défini, et de bonne conservation.

En outre, nous nous sommes attaché à préciser, d'une part, les réactions permettant d'expliquer la formation de l'hyposulfite de calcium, et, d'autre part, à chiffrer dans la mesure du possible les rendements obtenus dans les différents cas.

Nous décrirons donc, en détail, dans ce chapitre :

1° les préparations de l'hyposulfite de calcium par décomposition d'une solution polysulfurée, au moyen de l'anhydride sulfureux (procédés de HERSCHELL et de LANEAU).

2° le procédé d'obtention de ce sel par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de calcium en solution (procédé KESSLER).

A. — PRÉPARATION DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM PAR DÉCOMPOSITION D'UNE SOLUTION POLYSULFURÉE AU MOYEN DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX.

a) *Procédé de Herschell.*

Dans son mémoire sur l'hyposulfite de calcium, HERSCHELL ⁽¹⁾ s'exprime ainsi :

« On fait bouillir, pendant une heure, dans 20 par-

ties d'eau, un mélange de 3 parties de chaux éteinte avec 1 partie de soufre. Après séparation du résidu insoluble, on fait passer dans la solution ainsi obtenue un courant de gaz sulfureux, de façon qu'il ne reste plus en dissolution que de l'hyposulfite de calcium, que l'on fait ensuite cristalliser à une température inférieure à 60°. »

b) *Procédé de Laneau.*

LANEAU (5) transforme en chaux éteinte 400 gr. de chaux vive, y ajoute 1.000 gr. de fleur de soufre purifiée et 4.000 gr. d'eau distillée. Le mélange est porté alors à l'ébullition pendant une heure et demie, en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Après refroidissement, le tout est jeté sur un filtre; le résidu insoluble est lavé et les eaux de lavages réunies au filtrat. L'auteur obtient ainsi : « 3.950 gr. de polysulfure de calcium liquide, de couleur jaune d'or foncé, accusant 17° au pèse-sel à la température normale, ce qui équivaut à une densité de 1.141. »

Cette liqueur polysulfurée est soumise à l'action d'un courant de gaz sulfureux; elle se décolore peu à peu, tandis qu'une partie notable du soufre est précipitée. Après filtration et élimination du soufre, les eaux-mères sont concentrées, en ayant soin de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 60°, point au-dessus duquel l'hyposulfite de calcium subit une décomposition caractérisée par l'apparition immédiate d'un dépôt blanchâtre de soufre, la température optimum de concentration étant comprise entre 30°

et 40°. LANEAU obtient ainsi, à partir des quantités de chaux et de soufre indiquées plus haut, 700 gr. d'hyposulfite de calcium cristallisé en beaux prismes hexagonaux.

L'examen rapide de ces deux procédés de préparation de l'hyposulfite de calcium montre clairement :

1° qu'ils se scindent en deux phases bien distinctes :

a) l'une conduisant à l'obtention d'une solution de polysulfure de calcium;

b) l'autre, à la formation d'hyposulfite par l'action de l'anhydride sulfureux sur la liqueur résultante.

2° qu'ils ne se différencient essentiellement que par les poids de soufre et de chaux mis en œuvre initialement.

Au cours de l'étude de ce mode de préparation, nous nous sommes préoccupé d'établir dans quelle mesure les proportions respectives de ces matières premières influent sur la composition des solutions de polysulfures obtenues, et par là même sur le rendement final de la préparation.

Nous nous sommes attaché, en outre, à déterminer la température optimum d'action de l'anhydride sulfureux sur les liqueurs polysulfurées précédentes.

En raison de cette scission bien nette de la préparation en deux temps, l'exposé de nos recherches sur ce sujet sera divisé en deux paragraphes :

A. — Préparation de la solution polysulfurée.

B. — Traitement de cette solution par l'anhydride sulfureux.

A. — *Préparation de la solution polysulfurée.*

Cette préparation est conduite en suivant un mode opératoire analogue à celui donné par les auteurs précédemment cités, mais en faisant varier, dans diverses expériences, les différents facteurs signalés ci-dessus.

Des quantités connues de chaux éteinte (préparée à partir de chaux vive très pure) et de soufre sont mélangées avec un certain volume d'eau. Le tout est introduit dans un ballon surmonté d'un long tube vertical jouant le rôle de réfrigérant, de façon à condenser la vapeur d'eau, pour que la concentration reste aussi constante que possible, durant l'opération. On fait alors bouillir le mélange au bain de sable, pendant un temps suffisamment long pour obtenir une dissolution saturée des produits en présence, ce qui est réalisé au bout d'une heure et demie. Après refroidissement, le soufre et l'hydroxyde de calcium non combinés sont jetés sur un Büchner et lavés, et les eaux de lavage réunies aux eaux-mères.

La solution ainsi obtenue possède une coloration orange, se recouvre rapidement d'une pellicule, et est décomposée par les acides, avec précipitation de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré. La première phase de l'opération est alors terminée.

Plusieurs essais ont été effectués :

Expérience A.....	Préparation conduite en suivant exactement les indications données par HERSHELL.
-------------------	--

Exp. B - C - D..... Opérations faites selon la technique
de LANEAU.

Expérience E..... Essai dans lequel les proportions de
soufre et de chaux mises en pré-
sence ont été déduites des obser-
vations faites à la suite des
expériences précédentes.

Dans les liqueurs ainsi obtenues, nous avons dosé, d'une part, le calcium ; d'autre part, les différents composés sulfurés (polysulfures, sulfites et hyposulfites) qu'elles renferment, en utilisant les méthodes exposées antérieurement, et nous avons pesé les quantités de soufre et de chaux non dissoutes. L'ensemble des données expérimentales et des résultats analytiques résultant de ces déterminations est résumé ci-après :

TABLEAU I

DÉSIGNATION des essais	POIDS des matières premières mises en œuvre		POIDS de l'insoluble essoré et séché		POIDS de la solution	DENSITÉ de la solution à 15°
A	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 25 \text{ gr.} \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 75 \text{ gr.} \\ \text{(soit } 40 \text{ g. } 5 \text{ Ca)} \\ \text{OH}^2 \dots\dots 500 \text{ gr.} \end{array} \right.$	44.70	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 10.25 \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 34.45 \\ \text{(soit } 18.62 \text{ Ca)} \end{array} \right.$	500 gr.	1.032 (1)	
B		64.30	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 46.50 \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 17.80 \\ \text{(soit } 9.62 \text{ Ca)} \end{array} \right.$	530 gr.	1.133	
C	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 100 \text{ gr.} \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 52 \text{ gr.} \\ \text{(soit } 28 \text{ g. } 1 \text{ Ca)} \\ \text{OH}^2 \dots\dots 500 \text{ gr.} \end{array} \right.$	64.00	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 46.10 \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 17.90 \\ \text{(soit } 9.67 \text{ Ca)} \end{array} \right.$	550 gr.	1.133	
D		64.70	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 46.40 \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 18.30 \\ \text{(soit } 9.88 \text{ Ca)} \end{array} \right.$	553 gr.	1.133	
E	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 60 \text{ gr.} \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 40 \text{ gr.} \\ \text{(soit } 21 \text{ g. } 6 \text{ Ca)} \\ \text{OH}^2 \dots\dots 500 \text{ gr.} \end{array} \right.$	17.70	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \dots\dots 9.90 \\ (\text{OH})^2 \text{ Ca} : 7.80 \\ \text{(soit } 4.20 \text{ Ca)} \end{array} \right.$	500 gr.	1.133	

(1) Les densités des solutions ont été déterminées par correspondance avec un aréomètre Baumé.

L'analyse des solutions ainsi obtenues permet de calculer, dans chacun des cas envisagés, la répartition du soufre et du calcium dissous sous ses différentes combinaisons; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

DÉSIGNATION des essais	SOUFRE TOTAL dissous et sa répartition	CALCIUM TOTAL dissous et sa répartition	COMPOSITION centésimale de la solution
A 14 g. 25	à l'état de :	calculé pour :	
	S^2O^3Ca 6.55	S^2O^3Ca 4.10	S^2O^3Ca , 6 OH^2 : 5,3 %
	SO^3Ca 0.00	SO^3Ca 0.00	SO^3Ca , 2 OH^2 : 0.0 %
	$SnCa$ 7.70	$SnCa$ 1.97	$SnCa$ 1,94 %
B 53 g. 50	à l'état de :	calculé pour :	
	S^2O^3Ca 10.71	S^2O^3Ca 6.70	S^2O^3Ca , 6 OH^2 : 8,2 %
	SO^3Ca 0.30	SO^3Ca 0.37	SO^3Ca , 2 OH^2 : 0,3 %
	$SnCa$ 42.50	$SnCa$ 11.40	$SnCa$ 10,2 %
C 53 g. 90	à l'état de :	calculé pour :	
	S^2O^3Ca 10.90	S^2O^3Ca 6.80	S^2O^3Ca , 6 OH^2 : 8,10 %
	SO^3Ca 0.13	SO^3Ca 0.16	SO^3Ca , 2 OH^2 : 0,11 %
	$SnCa$ 42.90	$SnCa$ 11.50	$SnCa$ 9,90 %
D 53 g. 60	à l'état de :	calculé pour :	
	S^2O^3Ca 11.35	S^2O^3Ca 7.08	S^2O^3Ca , 6 OH^2 : 8,30 %
	SO^3Ca 0.16	SO^3Ca 0.20	SO^3Ca , 2 OH^2 : 0,15 %
	$SnCa$ 42.09	$SnCa$ 11.03	$SnCa$ 9,60 %
E 50 g. 40	à l'état de :	calculé pour :	
	S^2O^3Ca 10.28	S^2O^3Ca 6.43	S^2O^3Ca , 6 OH^2 : 8,40 %
	SO^3Ca 0.18	SO^3Ca 0.22	SO^3Ca , 2 OH^2 : 0,18 %
	$SnCa$ 39.94	$SnCa$ 10.85	$SnCa$ 10,20 %

Il est possible, dès lors, d'établir, pour les essais effectués, les rapports existant entre les divers éléments entrés en réaction, et de déduire les rendements en fonction du soufre et du calcium mis en œuvre. Ces données sont rassemblées ci-après :

TABLEAU III

DÉSIGNATION des essais	RENDEMENT %		RAPPORT ATOMIQUE		
	S dissous	Ca dissous	S dissous	S du S ^{III} Ca	S du S ^{III} Ca
	S initial	Ca initial	Ca dissous	Ca du S ^{III} Ca	S du S ^{III} Ca
A	56.90 %	15.00 %	2.94	4.90	1.20
B	53.50 %	65.80 %	3.62	4.70	4.00
C	53.90 %	65.70 %	3.60	4.90	3.90
D	53.60 %	65.20 %	3.66	4.80	3.80
E	83.90 %	81.10 %	3.61	4.60	3.90
THÉORIE pour l'équation					
(1)	$\left\{ \begin{array}{l} 8 (\text{OH})^2 \text{ Ca} + 30 \text{ S} + 0 = \\ 3 \text{ S}^2\text{O}^3 \text{ Ca} + 4 \text{ S}^2 \text{ Ca} + \text{S}^4 \text{ Ca} + 8 (\text{OH}^2) \end{array} \right.$		3.75	4.80	4.00
(2)	$\left\{ \begin{array}{l} 3 (\text{OH})^2 \text{ Ca} + 12 \text{ S} = \\ \text{S}^2\text{O}^3 \text{ Ca} + 2 \text{ S}^2 \text{ Ca} + 3 (\text{OH}^4) \end{array} \right.$		4.00	5.00	5.00

L'examen de ce tableau établit nettement qu'un choix judicieux dans les quantités de chaux et de soufre à mettre en œuvre présente une importance capitale au point de vue rendement final.

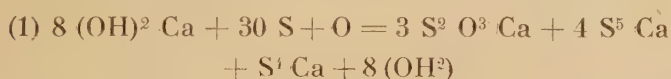
Il est indispensable, pour obtenir une solution riche en polysulfuré (dont dépend toute la valeur du procédé) d'utiliser pour sa préparation un poids de soufre nettement supérieur à celui de la chaux. Cette constatation conduit à rejeter les proportions données dans la technique préconisée par HERSCHELL (Exp. A).

D'autre part, un trop grand excès, comme c'est le

cas observé dans les essais effectués selon la technique de LANEAU (Exp. B, C, D), apparaît comme inutile.

Les quantités que nous avons choisies pour exécuter l'expérience E (à savoir : 60 gr. de soufre, 40 gr. de chaux hydratée et 500 gr. d'eau) sont celles qui conduisent au meilleur rendement.

En outre, les rapports entre le soufre et le calcium dans les constituants essentiels de la solution (polysulfure et hyposulfite) permettent d'établir que la réaction de la chaux sur le soufre, en présence d'eau à l'ébullition, est assez bien représentée par l'équation suivante ⁽¹⁾ :



On est alors en droit d'affirmer qu'en l'absence de toute réaction secondaire d'oxydation provoquant la formation d'une petite quantité d'hyposulfite aux dépens du pentasulfure, la relation représentant théoriquement la réaction est la suivante :



B. — *Traitement de la solution polysulfurée par l'anhydride sulfureux.*

Les solutions polysulfurées obtenues dans la première phase sont traitées par un courant de gaz sulfureux. Dans des essais préliminaires, nous avons

(1) L'essai A n'est pas à retenir à ce point de vue, en raison de la faible teneur en polysulfure existant dans la solution initiale.

observé que la proportion de sel formé est fonction, d'une part, de la température à laquelle s'effectue la réaction, et, d'autre part, du débit gazeux.

En vue de fixer les conditions optima de formation de l'hyposulfite, nous avons réalisé ce traitement à des températures s'échelonnant entre 20° et 55°.

Le mode opératoire suivi est décrit ci-après :

La liqueur polysulfurée est introduite dans un ballon de 1 litre, relié d'un côté à un siphon d'anhydride sulfureux, et, de l'autre, à un flacon laveur. Le débit du gaz est réglé de telle façon que, par agitation, il y ait utilisation totale de ce dernier, afin d'éviter toute perte par entraînement de l'hydrogène sulfure libéré. La solution s'échauffe et elle est maintenue à la température choisie. Le liquide se trouble immédiatement par suite de la formation d'un dépôt jaune soufre. On poursuit l'addition de gaz sulfureux jusqu'à cessation d'un tel précipité, ce qui s'observe aisément, la liqueur s'éclaircissant à ce moment. On laisse refroidir, et on jette le contenu du ballon sur un Büchner. Le précipité essoré est pesé après dessiccation. Il est constitué par du soufre, lorsque la température de la liqueur ne dépasse pas 40°. Au-dessus, il renferme du sulfite de calcium. La solution, séparée par filtration, est incolore; elle présente une réaction neutre, et elle renferme uniquement de l'hyposulfite de calcium, ainsi que cela résulte des dosages des ions calcium et hyposulfureux.

Pour isoler le sel, ces eaux-mères ont été concentrées au bain-marie, dans le vide, à une température

voisine de 35°, jusqu'à début de cristallisation, puis abandonnées au refroidissement. Au bout de vingt-quatre heures, nous avons séparé les cristaux par essorage, et nous les avons séchés par exposition à l'air, à la température ordinaire.

L'hyposulfite de calcium ainsi préparé se présente en beaux cristaux incolores et transparents, facilement solubles dans l'eau en fournissant une liqueur limpide.

Résultats analytiques :

L'ensemble des déterminations expérimentales et des résultats obtenus dans cette deuxième phase de l'opération, à partir des solutions polysulfurées précédentes, est résumé ci-après :

TABLEAU IV

SOLUTION	TEMPÉRA- TURE	POIDS de la solution	DENSITÉ de la solution polysulfurée	DURÉE	POIDS de SO ² absorbé	POIDS du précipité séché	POIDS FINAL	DENSITÉ FINALE
—	—	—	—	—	—	—	—	—
A (HERSCHELL)	fixe à 35°	gr. 500	1.031	h. m. 2 20	gr 5	gr. 7, 8	gr 500	1.036
B	fixe à 30°	530	1.133	1 40	28	39	510	1.133
C	21°-40°	550	1.133	1 40	27	39, 5	530	1.133
D ₁	fixe à 45°	553	1.133	1 30	24	42	527	1.116
D ₂ (LANEAU)	fixe à 55°	553	1.133	1 20	22	48	523	1.092
E (préparation originale)	fixe à 35°	500	1.133	1 40	26, 5	37	480	1.133

L'analyse des solutions d'hyposulfite de calcium ainsi préparées permet de calculer la quantité de sel formé dans les différents cas.

Le tableau suivant indique les poids totaux trouvés, ainsi que ceux de l'hyposulfite cristallisé recueilli et des eaux-mères restantes.

TABLEAU V

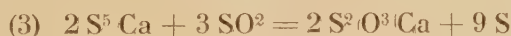
DESIGNA- TION des essais	S TOTAL DISSOUS exprimé en :			Ca TOTAL DISSOUS exprimé en :		TENEUR % de la solution en S ² O ³ Ca, 6 (OH ²)	S ² O ³ Ca, 6 (OH ²) cristallisé recueilli	POIDS des eaux-mères restantes
	S ² O ³ Ca,			S ² O ³ /Ca,				
	S	S ² O ³	6 (OH ²)	Ca	6 (OH ²)			
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
A	9.38	16.40	38.50	5.97	38.80	7.70	29.	17.
B	28.60	50.10	116.20	17.89	116.10	22.30	98.	39.
C	28.70	50.30	116.70	18.10	117.10	21.70	99.	41.
D ₁	26.90	47.20	109.10	16.70	108.70	20.30	82.	52.
D ₂	24.50	42.90	99.60	15.28	99.40	19.10	71.	43.
E	27.90	48.86	113.41	17.45	113.40	22.30	95.	31.

Les produits obtenus dans ces diverses expériences ne renferment ni sulfure, ni sulfite de calcium. Ils présentent la composition de l'hyposulfite de calcium à 6 (OH²) pur, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

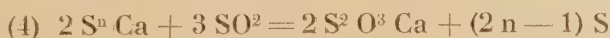
	$S^2 O^3$	Ca
Calculé pour $S^2 O^3 Ca, 6 (OH^2)$	43.08	15.38
Essais :		
A	43.07	15.37
B	43.11	15.34
C	43.03	15.32
D ₁	43.10	15.35
D ₂	43.04	15.36
E	43.03	15.34

L'examen du tableau V prouve nettement que, toutes choses égales par ailleurs, les quantités d'hypo-sulfite formées sont plus faibles lorsque la température de la solution, au cours de l'action du gaz sulfureux sur la solution polysulfurée, s'élève au-dessus de 40°.

En outre, les données précédentes nous ont permis de calculer les rapports atomiques ou moléculaires entre les différents corps simples ou composés présents dans cette deuxième phase de l'opération, et d'établir que la formation de l'hypo-sulfite de calcium, à partir du polysulfure et de l'anhydride sulfureux à une température inférieure à 40° (Exp. B, C, E), est assez bien représentée par l'équation suivante :



ou plus généralement :



ainsi que le mettent en évidence les calculs rassemblés ci-après :

TABLEAU VI

DÉSIGNATION des essais	S du S ^o O ^o Ca formé	Ca du S ^o Ca	SO ² en molécule
	S du SO ²	Ca du S ^o O ^o Ca formé	Ca en atome du S ^o Ca
A	1.13	1.05	1.57
B	1.28	1.01	1.53
C	1.31	1.01	1.47
D ₁	1.30	1.15	1.36
D ₂	1.20	1.34	1.25
E	1.34	0.99	1.51
Théorie pour l'équation (3) ou (4)	4 — = 1.33 3	1 — = 1.00 1	3 — = 1.50 2

Interprétation des résultats :

Après cet exposé, concernant :

1° la préparation de la solution aqueuse polysulfurée, à partir de chaux et de soufre;

2° sa transformation en hyposulfite de calcium sous l'action du gaz sulfureux.

nous rassemblons dans un tableau général, pour les différents essais, les rendements finalement obtenus, représentés par le rapport des poids du soufre et du calcium dissous à ceux de ces deux éléments existant dans les matières premières mises en œuvre.

TABLEAU VII

DÉSIGNA- TION des essais	PRÉPARATION de la solution polysulfurée		TRAITEMENT PAR SO ²			POIDS de S ² O ³ Ca, 6 (OH ²) en solution	POIDS de S ² O ³ Ca, 6 (OH ²) recueilli	
			S du S ² O ³ Ca					
	S dissous	Ca dissous	Poids de SO ² utilisé	S initial + S du SO ²	Ca du S ² O ³ Ca			
	S initial	Ca initial			Ca initial			
A..... 25 g. S 75 g. (OH) ² Ca 500 g. Eau	56,9 %	15,0 %	5	34,1 %	14,7 %	38.5	29.	
100 g. S 52 g. (OH) ² Ca 500 g. Eau	B	53,5 %	65,8 %	28.	25,1 %	63,6 %	116.	98.
	C	53,9 %	65,7 %	27.	25,2 %	64,3 %	117.	99.
	D ₁	53,6 %	65,2 %	24.	24,0 %	59,4 %	109.	82.
	D ₂	—	—	22.	22,1 %	54,4 %	99,6	71.
E..... 60 g. S 40 g. (OH) ² Ca 500 g. Eau	83,9 %	81,1 %	26,5	38,1 %	80,8 %	113.	95.	

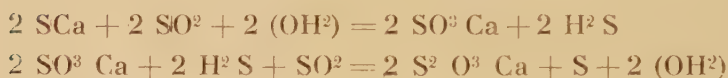
Les recherches décrites ci-dessus nous ont permis d'établir, dans les cas envisagés, les conditions optima de préparation de l'hyposulfite de calcium, conditions qui sont réalisées dans l'expérience E, à savoir :

1° Obtention d'une solution aqueuse aussi riche que possible en polysulfure, par l'emploi d'un poids de soufre égal à 1 fois $\frac{1}{2}$ celui de la chaux.

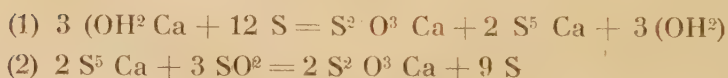
2° Traitement de la liqueur polysulfurée par l'anhydride sulfureux, en ayant soin :

a) de veiller à ce que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus de 40° , pour ne pas provoquer de décomposition de l'hyposulfite formé.

b) de régler le débit du gaz sulfureux de façon à utiliser totalement ce dernier, afin d'éviter par entraînement toute perte de l'hydrogène sulfuré libéré. La formation de l'hyposulfite paraît bien, en effet, s'effectuer, à l'état naissant, par fixation sur le sulfite de calcium d'une partie du soufre résultant de l'action de l'anhydride sulfureux utilisé sur l'hydrogène sulfuré libéré du monosulfure de calcium. Le soufre en excès n'intervient que pour la formation du polysulfure nécessaire pour maintenir tout le monosulfure en solution :



Les conditions énoncées plus haut étant réalisées, les équations simples permettant d'expliquer la formation de l'hyposulfite de calcium au cours des opérations envisagées (abstraction faite de réactions secondaires d'oxydation) peuvent être considérées comme les suivantes :



L'hyposulfite de calcium ainsi obtenu est très pur : il répond à la formule de l'hexahydrate. La quantité du sel formée représente environ 2 fois le poids initial du soufre mis en œuvre.

B. — PRÉPARATION DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM PAR
DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE L'HYPOSULFITE DE SO-
DIUM ET LE CHLORURE DE CALCIUM.

Procédé Kessler.

L'auteur décrit ainsi le mode de préparation :

« On mélange deux solutions concentrées et chaudes contenant des quantités équimoléculaires, soit respectivement 7 parties de chlorure de calcium cristallisé et 8 parties d'hyposulfite de sodium. Par refroidissement, il se précipite d'abord une grande quantité de chlorure de sodium, puis on concentre la solution à une température voisine de 50°. Lorsque l'on a atteint une certaine concentration, il ne se dépose plus de chlorure de sodium, et la liqueur devient opalescente. On abaisse alors la température des eaux-mères vers 30°; l'hyposulfite de calcium cristallise à l'état de pureté. »

La technique préconisée par KESSLER apparaît, *à priori*, comme basée sur des règles empiriques et, dans la pratique, elle se révèle comme d'une application difficile. Elle comporte, en effet, de nombreuses imprécisions, tant sur les concentrations des solutions initiales employées, que sur les conditions à réaliser pour obtenir un sel pur, avec un rendement aussi élevé que possible.

Pour combler ces lacunes, il nous a donc paru

nécessaire d'étudier, tout d'abord, la solubilité du système :

chlorure de sodium — hyposulfite de calcium ou, plus généralement, du système :



en employant la méthode décrite par ETARD ⁽²³⁾.

En effet, admettant, *à priori*, que le mélange des solutions, contenant respectivement l'hyposulfite de sodium et le chlorure de calcium, tend vers une double décomposition intégrale, avec formation d'hyposulfite de calcium et de chlorure de sodium, nous avons déterminé quelle était la composition des solutions aqueuses saturées que l'on obtient à diverses températures, lorsque ces deux derniers sels sont maintenus en excès, et établi les courbes de solubilité des sels en présence.

Pour cela, on introduit dans un flacon bouché émeri les quantités suivantes de sels et d'eau :

Hyposulfite de calcium, 6 OH²..... 100 gr.

Chlorure de sodium..... 50 gr.

Eau distillée 40 gr.

Pour obtenir des solutions saturées, le flacon contenant les produits est placé dans un bain d'eau porté à des températures constantes et connues.

Le thermostat est disposé sur le plateau d'un agitateur mécanique, qui est maintenu en mouvement pendant un temps suffisamment long pour que la saturation soit atteinte.

(23) ETARD. — *Ann. Ch. Ph.*, t. 3, p. 275 ; 1894.

Les prélèvements sont faits dans la solution redevenue limpide par le repos, et on note la température donnée par un petit thermomètre situé à l'intérieur du flacon. On aspire alors quelques centimètres cubes de la solution surnageante, à l'aide d'une pipette filtrante portée à une température supérieure à celle du mélange, afin d'éviter toute cristallisation, et on verse cette solution dans un tube taré.

On répète cette opération à plusieurs températures, afin d'obtenir un nombre de points suffisants pour l'établissement des courbes.

Les diverses prises d'essais sont pesées et amenées à un volume de 100 cm³ dans un ballon jaugé.

Les solutions sont alors analysées, en dosant, pour chacune d'elles, l'ion hyposulfureux par iodométrie, et le chlore par le procédé décrit dans le Chapitre I.

Supposant donc que la double décomposition :



se fait totalement dans le sens indiqué, nous avons exprimé l'ion hyposulfureux en hyposulfite de calcium : $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Ca}$, OH^2 , et le chlore en chlorure de sodium : Cl Na .

Par ailleurs, un volume connu de chaque liqueur est concentré dans le vide sulfurique, et on pèse le résidu sec obtenu. Celui-ci représente la somme des sels dissous, et il est constitué par du chlorure de sodium et de l'hyposulfite de calcium qui, dans le vide, ainsi que nous le verrons plus loin, cristallise à l'état de monohydrate.

Nous avons pu alors comparer, pour chaque température, la somme des sels dosés volumétriquement, d'une part, et les poids totaux des résidus d'évaporation correspondant à ces mêmes dosages, d'autre part.

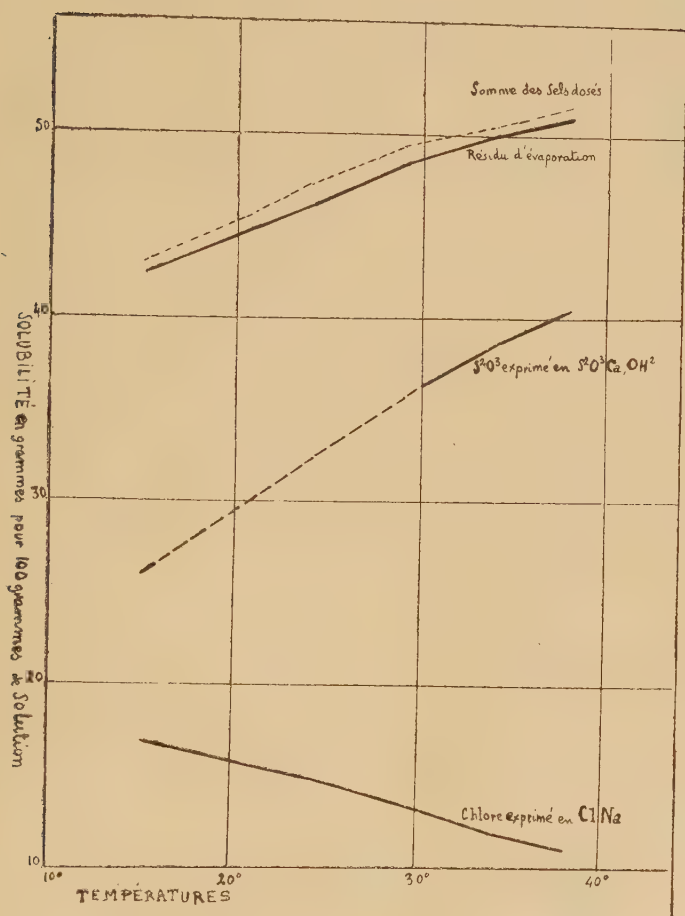
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Ils se rapportent à des températures inférieures à celle de 40°, au-dessus de laquelle l'hyposulfite de calcium en solution commence à se décomposer.

TABLEAU VIII

TEMPÉ- RATURES	DOSAGES			POIDS du résidu d'évaporation dans le vide de 100 gr. de solution
	S ² O ³ Ca, OH ² dans 100 gr. de solution	Cl Na dans 100 gr. de solution	S ² O ³ Ca, OH ² + Cl Na dans 100 gr. de solution	
15°	26.00	17.00	43.00	42.50
21°	30.20	15.60	45.80	45.00
24°	32.30	14.90	47.20	46.20
29°	35.84	13.52	49.36	48.40
30°	36.37	13.20	49.57	48.90
34°	38.71	11.90	50.61	50.10
38°	40.50	11.10	51.60	51.00

Les courbes représentatives de ces solubilités sont données ci-après. Celle représentant les poids du résidu d'évaporation, c'est-à-dire la somme des sels réellement dissous, doit être considérée comme exacte, alors que l'établissement des autres fait

abstraction de la présence possible du chlorure de calcium et de l'hyposulfite de sodium.



L'examen de ces graphiques permet de constater qu'en chaque point la composition assignée à la solution peut être considérée comme en accord avec la

réalité, les différences trouvées entre les chiffres calculés et pesés étant de l'ordre de celles des erreurs d'expérience.

En outre, il est nettement établi qu'à toute élévation de température de la solution correspond une augmentation importante de la solubilité de l'hypo-sulfite de calcium, accompagnée d'une diminution marquée de celle du chlorure de sodium.

On conçoit, dans ces conditions, qu'il soit possible de trouver un mode opératoire rationnel susceptible de conduire à la séparation sensiblement intégrale des deux sels. En effet, l'essorage vers 35-38° de la solution riche en hyposulfite de calcium permet d'isoler une liqueur ne laissant pas déposer de chlorure de sodium pendant le refroidissement, puisque ce sel s'y trouve dans une proportion inférieure à celle qui correspond à sa solubilité à la température ordinaire.

En laissant refroidir 100 gr. de solution saturée à 38°, on doit séparer :

30 gr. de cristaux, correspondant à 20 gr. $S^2 O^3 Ca. OH^2$
70 gr. d'eaux-mères.

Les cristaux sont constitués par de l'hypo-sulfite de calcium à 6 OH^2 , contenant 0 gr. 20 % de chlorure de sodium.

Les eaux-mères renferment :

30 gr. d'hypo-sulfite de calcium à 6 OH^2

et 11 gr. de chlorure de sodium

qui peuvent rentrer dans le cycle de la préparation.

On peut donc ainsi obtenir de premier jet, par refroidissement de la solution saturée vers 38° de

l'hyposulfite de calcium à 99,8 %, avec un rendement de 50 pour 100 environ.

Pour avoir 100 gr. d'une telle solution saturée vers 35°, à partir de l'hyposulfite de sodium et de chlorure de calcium, il y a lieu de tenir compte de l'eau de cristallisation des sels employés comme matières premières.

Etant donné les poids moléculaires de ces deux sels :



on déduit par le calcul que la formation de 39 gr. d'hyposulfite de calcium monohydraté exige l'emploi de :

57 gr. d'hyposulfite de sodium, $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Na}^2, 5 \text{OH}^3$

50 gr. de chlorure de calcium, $\text{Cl}^2 \text{Ca}, 6 \text{OH}^2$

contenant au total :

45 gr. 3 d'eau de cristallisation.

Le poids d'eau nécessaire pour dissoudre la quantité d'hyposulfite de calcium envisagée étant de 61 gr., il en résulte qu'il sera indispensable d'ajouter au mélange des deux sels :

61 gr. — 45 gr. 3 = 15 gr. 7 d'eau.

Des essais de préparation de l'hyposulfite de calcium ont été alors effectués en partant de ces données. Mode opératoire :

On dissout dans une fiole conique 100 gr. de chlorure de calcium cristallisé dans 32 gr. d'eau. A la solution, portée et maintenue à une température comprise

entre 36°-38°, on ajoute, par petites fractions, 114 gr. d'hyposulfite de sodium cristallisé. Au fur et à mesure que ce sel se solubilise apparaît une précipitation de chlorure de sodium. Après une demi-heure, la double décomposition est terminée. On jette alors la masse sur un filtre Büchner, préalablement chauffé vers 50°, et on essore rapidement.

Les eaux-mères ainsi séparées sont abandonnées à la cristallisation, à une température voisine de 12°.

Les résultats obtenus, dans une de ces expériences choisie comme type, sont les suivants :

Matières premières mises en œuvre :

Cl ² Ca, 6 (OH ²)	= 100 gr., correspondant à la formation de 55 gr. de Cl Na.
S ² O ² Na ² , 5 (OH ²)	= 114 gr, correspondant à la formation de 119 gr. S ² O ² Ca, 6 (OH ²).
Eau	= 32 gr.

Par essorage à 35°, on sépare :

Cristaux humides.....	45 gr.	Solution saturée à 35°
		(D = 41° Bé) 198 gr.
Cristaux secs.....	42 gr.	

Ces cristaux sont constitués par un mélange de 86 % de chlorure de sodium et 14 % d'hyposulfite de calcium à 6 (OH²), soit 6 gr. 80 de ce dernier sel, correspondant à 5,5 % de la quantité totale formée.

La solution saturée à 35°, après cristallisation vers 12°, permet d'isoler :

Cristaux humides..... 74 gr.

Eaux-mères	: 124 gr.	{	42 gr. $S^2 O^3 Ca, 6 (OH^2)$
(D à 12° = 36° Bé)			soit 33,6 %.
			20 g. 5 Cl Na,
			soit 17 %.

Cristaux secs..... 70 gr.

Les cristaux ainsi obtenus présentent la composition centésimale suivante :

$S^3 O^3 Ca, 6 (OH^2)$	= 99,85 %
Cl Na	= 0,15 %

On obtient ainsi de premier jet un sel titrant 99,85 % de $S^2 O^3 Ca, 6 (OH^2)$, avec un rendement voisin de 60 pour 100.

Une concentration de 25 pour 100 environ du poids des eaux-mères précédentes, vers 36°-38°, conduit à une masse qui, essorée à chaud, donne :

Cristaux humides. 12 gr.

Solution saturée vers 35° : 80 gr.

Cristaux secs. 11 gr.

Cette deuxième solution, abandonnée à la cristallisation à 12°, fournit après essorage :

Cristaux humides. 22 gr.

Eaux-mères (D = 36° Bé) 58 gr.

Cristaux secs..... 20 gr.

Ces nouveaux cristaux sont également constitués

par de l'hyposulfite de calcium renfermant 0 gr. 20 % de chlorure de sodium.

On peut donc, ainsi, facilement obtenir :
70 gr. + 20 gr. = 90 gr. d'un sel à 98.80 % de pureté, ce qui correspond à un rendement voisin de 75 pour 100 du chiffre théorique.

Les eaux-mères restantes, renfermant encore 20 gr. d'hyposulfite, soit 17 % de la quantité fournie, peuvent servir à effectuer une nouvelle préparation.

De ce fait, on peut conclure que le mode opératoire préconisé permet d'obtenir facilement un sel renfermant seulement 0.20 % de chlorure de sodium, avec un rendement de l'ordre de 90 pour 100.

La préparation d'un sel exempt de chlorure de sodium exige une nouvelle cristallisation. Pour cela, le sel est additionné d'eau (40 gr. d'eau pour 60 gr. d'hyposulfite), de façon à produire une solution saturée vers 35°, que l'on abandonne à la cristallisation vers 12°.

Poids des cristaux.....	90 gr.
Eau	60 gr.

Dissolution à chaud et refroidissement. Essorage

Cristaux humides. 35 gr.

	Eaux-mères
	(D à 12° = 33° Bé). 115.gr.
Cristaux secs.....	32 gr.

Le sel ainsi préparé est rigoureusement pur. Le rendement est, alors, seulement de 26 %, mais les eaux-mères restantes peuvent être utilisées à trois ou quatre reprises pour la purification d'une quantité identique de sel, avant d'être réunies aux liqueurs servant à la dissolution des matières premières. Il en résulte un rendement final en sel pur, renfermant moins de 0,01 pour 100 de chlorure de sodium, voisin de 80 pour 100 de la théorie.

En résumé, les recherches entreprises sur la préparation de l'hyposulfite de calcium, par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de calcium, nous ont permis :

1° de démontrer que cette réaction s'effectue sans formation, ni de sel double, ni de cristaux mixtes;

2° d'établir un mode rationnel de préparation, permettant d'isoler un sel parfaitement pur, avec un rendement, à partir des matières premières, d'au moins 80 pour 100.

L'étude effectuée sur quelques procédés de préparation de l'hyposulfite de calcium permet de conclure que ce sel peut être obtenu parfaitement pur par l'un ou l'autre d'entre eux, dans les conditions que nous avons spécialement précisées. Cependant, il apparaît nettement que le mode opératoire susceptible de le préparer le plus commodément est celui qui est basé sur la réaction de double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de calcium.

CHAPITRE III

Propriétés de l'hyposulfite de calcium

A. — SOLUBILITÉ.

Nous étudierons, d'abord, la solubilité de l'hyposulfite de calcium dans l'eau, puis dans quelques dissolvants organiques.

A) *Solubilité dans l'eau.*

Pour établir la courbe de solubilité dans l'eau, nous avons opéré en suivant une technique identique à celle que nous avons décrite antérieurement (p. 42).

Les déterminations ont été effectuées entre -5° et 40° , les solutions de ce sel commençant à se décomposer, avec formation d'un dépôt de soufre, au-dessus de cette température.

Nous avons pris soin d'employer, pour la réalisation de ces essais, comme dissolvant, de l'eau distillée bouillie et exempte d'anhydride carbonique.

Les résultats sont exprimés respectivement en sel anhydre, monohydrate et hexahydrate pour 100 gr. de solution. Ils sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU IX

TEMPÉ- RATURES.	I	II	III
	S ² O ³ Ca anhydre dans 100 gr. de solution	S ² O ³ Ca, OH ² dans 100 gr. de solution	S ² O ³ Ca, 6 OH ² dans 100 gr. de solution
	gr.	gr.	gr.
— 5°	24.33	27.20	41.62
— 2°	26.00	29.07	44.49
0°	27.32	30.54	46.74
10°5	30.97	34.62	52.98
14°5	32.00	35.74	54.66
20°5	33.57	37.51	57.46
21°	33.69	37.64	57.64
24°	34.45	38.49	59.34
26°5	35.13	39.28	60.11
29°5	35.94	40.15	61.40
30°	36.08	40.35	61.71
32°	36.37	40.65	62.18
35°	36.73	41.03	62.83
40°	37.31	41.80	63.55

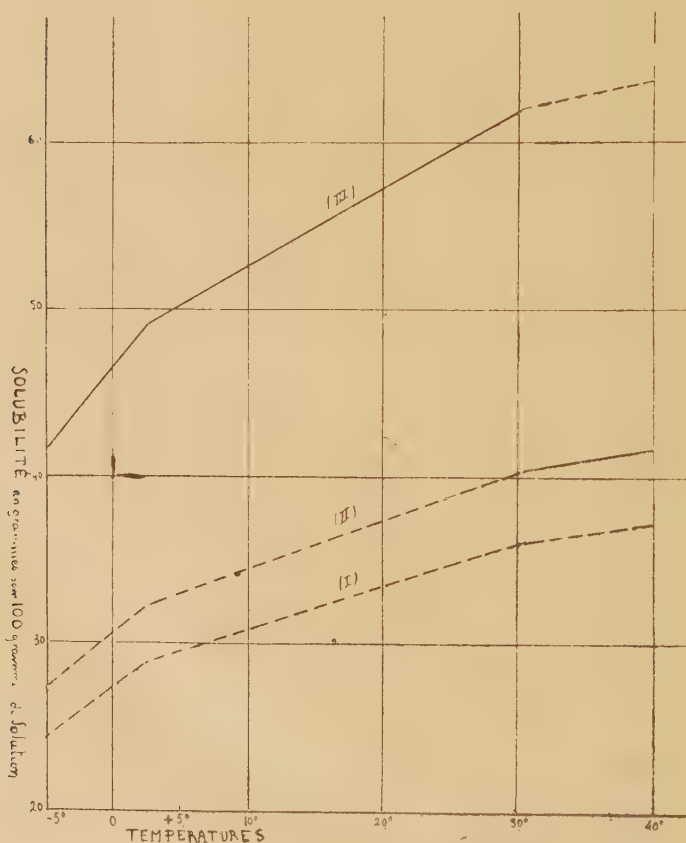
On peut déduire de là que :

à 0°, 1 partie de sel $S^2 O^3 Ca, 6 OH^2$ est soluble dans 1,14 partie d'eau;

à 15°, 1 partie de sel $S^2 O^3 Ca, 6 OH^2$ est soluble dans 0,82 partie d'eau;

à 18°, 1 partie de sel $S^2 O^3 Ca, 6 OH^2$ est soluble dans 0,77 partie d'eau.

Les courbes représentatives de la solubilité du sel ont été construites d'après les données rassemblées ci-dessus.



La courbe de solubilité de l'hyposulfite de calcium présente deux points singuliers, correspondant aux températures de $+2^{\circ}$ et $+30^{\circ},5$. Ces particularités permettent de croire à la présence de plusieurs hydrates, parmi lesquels un monohydrate que nous avons réussi à identifier:

b) *Solubilité dans les liquides organiques.*

La solubilité de l'hyposulfite de calcium dans quelques composés organiques a été établie en opérant ainsi qu'il a été déjà dit plus haut. Sur les liqueurs obtenues, après une agitation prolongée aux températures choisies, on a effectué des prélèvements, et déterminé les quantités de sel dissous :

1° après évaporation dans le vide d'une prise d'essai pesée, dans le cas des dissolvants volatils;

2° après dosage à l'iode, à la suite d'une dilution dans l'eau, dans le cas des dissolvants non volatils.

Nous avons constaté que l'hyposulfite de calcium est insoluble à la température de 15° dans les liquides suivants :

Alcool méthylique; alcool éthylique à 95° ; éther; acétone; tétrachlorure de carbone; sulfure de carbone; benzène.

Dans l'alcool à 50° et la glycérine, l'hyposulfite de calcium se dissout dans les proportions suivantes :

DISSOLVANT	TEMPÉRATURE	SOLUBILITÉ % (Solution)	
		S ² O ³ Ca anhydre	S ² O ³ Ca, 6 OH ²
Alcool à 50°	15°	6.83	11.65
Glycerine	35°	5.73	9.76
	34°	7.40	12.68

B. — ETUDE DE LA DÉSHYDRATATION DE L'HYPOSULFITE DE CALCIUM CRISTALLISÉ.

L'examen de la courbe de solubilité de l'hyposulfite de calcium permet de prévoir l'existence d'autres hydrates que celui à 6 molécules d'eau.

En vue de les caractériser, nous avons eu recours à l'étude de la déshydratation du sel à six molécules d'eau, qui a été effectuée en suivant des procédés différents :

- a) dans le vide sulfurique et phosphorique;
- b) dans l'air, en présence d'acide sulfurique à diverses concentrations en SO⁴ H²;
- c) par intervention d'une élévation de température.

A) *Déshydratation dans le vide sur l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique.*

L'expérience a été faite à la température du laboratoire, qui a été le plus souvent voisine de + 18°.

Nous avons employé l'acide sulfurique concentré

titrant 98 % de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, et nous avons opéré sur deux prises d'essais pesant :

(A) 1 gr. 8397

(B) 1 gr. 6305

Les pertes de poids observées et les compositions correspondantes sont données ci-après :

TABLEAU X

DURÉE de la déshydratation	PERTE DE POIDS % OBSERVÉE		VARIATION de la COMPOSITION	
	(A)	(B)	(A)	(B)
1 jour	14.9 %	17.7 %	3.84 OH^2	3.44 OH^2
3 jours	33.5 %	32.4 %	1.16 —	1.32 —
5 jours	34.5 %	34.3 %	1.07 —	1.13 —
7 jours	34.7 %	34.5 %	1.06 —	1.12 —
12 jours	34.7 %	34.5 %	1.02 —	1.05 —
21 jours	34.7 %	34.5 %	1.00 —	1.03 —
25 jours	34.7 %	34.5 %	1.00 —	1.03 —

Le passage de l'hyposulfite à 6 (OH^2) au sel à 1 molécule d'eau doit se manifester par une diminution de poids de 34,63 %.

Le terme de la déshydratation dans le vide sur l'acide sulfurique est donc l'hydrate à une molécule d'eau ;



Le dosage de l'ion hyposulfureux dans ce sel donne les résultats suivants :

	I	II	calculé pour $S^2 O^3 Ca, OH^2$
Prise d'essai	1.2019	1.0689	
$S^2 O^3$ trouvé	0.7917	0.7050	
$S^2 O^3$ %	65.86	65.95	65.88 %

L'hyposulfite de calcium monohydraté ainsi obtenu, maintenu à l'air pendant cinq jours, reprend de l'eau, et se transforme en hexahydrate.

Un essai de déshydratation, effectué en présence d'anhydride phosphorique, conduit au même résultat.

b) *Déshydratation dans l'air en présence d'acide sulfurique à diverses concentrations en $SO^4 H^2$.*

Cette série d'expériences a été faite dans le but de déterminer quelle serait la concentration de l'acide sulfurique en équilibre, à la température ordinaire (18°), avec les hydrates possibles du sel.

Les essais ont été conduits, dans chaque cas, de la façon suivante :

Deux prises d'essais, voisines de 1 gr., sont déposées dans des dessiccateurs contenant de l'acide sulfurique de concentration connue. On effectue ensuite des pesées réparties sur un temps suffisant pour atteindre l'état d'équilibre, ce qui est vérifié par l'invariabilité du poids du sel.

La vitesse de la dessiccation a varié avec la con-

centration de l'acide sulfurique. Pour l'acide sulfurique relativement étendu, on a constaté une fixation d'eau, c'est-à-dire une augmentation du poids du produit, croissant encore après plus de 64 jours, terme auquel l'expérience a été arrêtée.

Les résultats des observations sont consignés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XI

CONCENTRATION en $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$		NOMBRE de jours pour atteindre l'équilibre	TENSION de vapeur en m/m de Hg	COMPO- SITION finale du sel	VARIA- TION de poids
initiale	finale				
98.00 %	97.50 %	8	<1.00	1.00 OH^2	— 35.24
69.20 %	68.55 %	10	1.15	1.00 —	— 34.85
50.65 %	49.90 %	51	5.60	1.00 —	— 34.88
37.90 %	37.80 %	20	9.40	5.94 —	— 0.49
28.10 %	28.00 %	51	12.10	5.93 —	— 0.49
21.20 %	22.10 %	>64	13.70	12.88 —(1)	+ 73.90

(1) Sel partiellement liquéfié.

On peut donc admettre que l'hyposulfite de calcium hexahydraté est stable à la température de 18° , dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 9 et 12 m/m. de mercure. Suivant l'état hygrométrique et la température ambiante, il sera légèrement efflorescent ou légèrement déliques-

cent. mais son état d'hydratation ne variera que dans de faibles limites.

Maintenu au-dessus d'une solution sulfurique à 50 %, l'hexahydrate donne naissance au monohydrate. Ce dernier est stable dans le vide en présence d'acide sulfurique ou d'anhydride phosphorique.

c) *Déshydratation par intervention d'une élévation de température.*

Cette nouvelle série d'essais a pour objet de fixer le processus de la déshydratation du sel à 6 molécules d'eau par la chaleur.

1° Déshydratation à 30°.

Deux prises d'essais du sel à 6 OH² pesant respectivement :

(A) 1 gr. 1941

(B) 1 gr. 0251

ont été placées dans une étuve à 30°.

Les pertes de poids observées, ainsi que les compositions correspondantes, exprimées moléculairement, sont consignées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XII

DURÉE de la déshydratation	PERTE DE POIDS % OBSERVÉE		VARIATION de la COMPOSITION	
	(A)	(B)	(A)	(B)
1 heure	0.79	0.92	5.88 OH ²	5.87 OH ²
2 heures	2.36	2.73	5.66 —	5.66 —
3 —	4.79	5.46	5.31 —	5.22 —
4 —	5.79	6.50	5.16 —	5.07 —
5 —	6.98	7.77	5.01 —	4.88 —
6 —	8.91	9.70	4.71 —	4.60 —
8 —	13.34	14.39	4.07 —	3.93 —
10 —	17.86	16.87	3.42 —	3.57 —
12 —	20.30	21.00	3.07 —	2.97 —
16 —	27.55	26.68	2.02 —	2.11 —
20 —	31.76	30.68	1.41 —	1.57 —
28 —	34.25	33.88	1.06 —	1.13 —
35 —	34.28	33.94	1.05 —	1.10 —
48 —	34.28	33.94	1.05 —	1.10 —

Après 48 heures de séjour à l'étuve à 30° le résidu possède sensiblement la formule $S^2 O^3 Ca, OH^2$. Le produit repris par l'eau donne une solution aqueuse limpide. Il n'a subi, dans ces conditions, aucune décomposition, ainsi que l'établissent les résultats analytiques donnés ci-après :

	I	II	calculé pour $S^2 O^3 Ca, OH^2$
Prise d'essai.	0.7863	0.6789	
$S^2 O^3$ trouvé	0.5177	0.4410	
$S^2 O^3$ %	65.84	65.80	65.88 %

2° Déshydratation à 60°.

Les deux prises d'essais pesaient initialement :

(A)	1 gr. 4965
(B)	1 gr. 7927

Les observations faites sont réunies dans le tableau suivant :

TABLEAU XIII

DURÉE de la déshydratation	PERTE DE POIDS % OBSERVÉE		VARIATION de la COMPOSITION	
	(B)	(A)	(A)	(B)
1 heure	26.28	25.74	2.31 OH^2	2.29 OH^2
3 heures	33.12	33.05	1.22 —	1.23 —
6 —	33.58	33.65	1.15 —	1.14 —
10 —	33.95	34.00	1.10 —	1.09 —
20 —	34.19	34.07	1.06 —	1.08 —
30 —	34.24	34.19	1.05 —	1.06 —
40 —	34.30	34.32	1.04 —	1.05 —
50 —	34.63	34.33	1.00 —	1.04 —
100 —	34.63	34.33	1.00 —	1.04 —

L'hexahydrate perd en quelques heures, à 60, cinq molécules d'eau. Le sel monohydraté maintenu, dans la suite, pendant 50 heures à 60°, conserve sa couleur blanche initiale, et n'est pas altéré.

Composition analytique :

	I	II	calculé pour S ² O ³ Ca, OH ²
Prise d'essai	0.9845	1.1783	
S ² O ³ trouvé	0.6484	0.7758	
S ² O ³ %	65.84	65.84	65.88 %

A la température de 80°, le monohydrate prend rapidement une teinte jaunâtre, et subit une déshydratation, accompagnée d'une légère décomposition. Au-dessus de cette température, la décomposition s'accroît, et il est impossible d'obtenir le sel anhydre par simple dessiccation sous l'action de la chaleur.

C. — DÉCOMPOSITION DU SEL SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR.

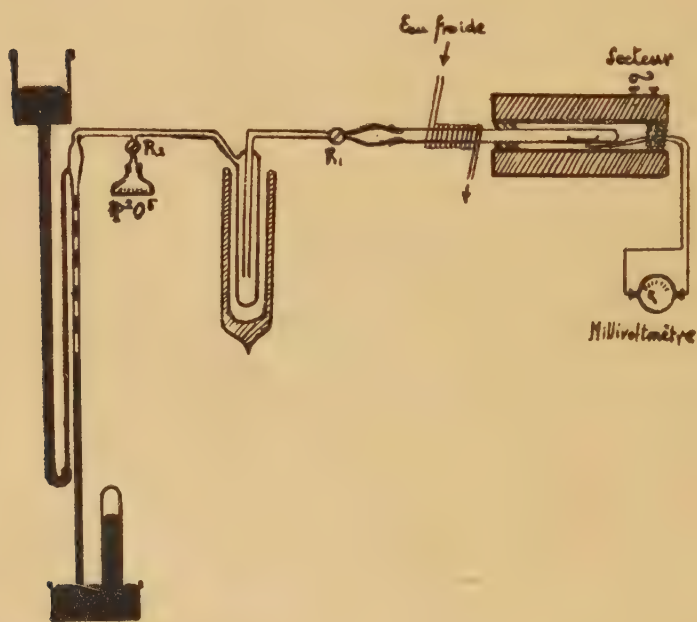
Dans ce chapitre, nous nous sommes proposé d'établir quel est le processus de décomposition de l'hyposulfite de calcium sous l'influence de la chaleur :

- 1° dans le vide ;
- 2° à l'air.

1° *Décomposition dans le vide.*

Pour étudier cette décomposition, nous avons utilisé l'appareillage qui est décrit ci-après :

Une quantité connue d'hyposulfite de calcium est placée dans une nacelle, et introduite dans un tube en quartz transparent, fermé à une extrémité, et muni, à l'autre, d'un bouchon rodé porteur d'une canalisa-



tion; cette dernière est reliée à un condenseur en communication avec une ampoule à anhydride phosphorique et, finalement, avec une trompe à mercure. Des robinets permettent d'isoler les différentes parties de l'appareil. Le tube de quartz est placé à l'intérieur

d'un petit four électrique à résistance susceptible d'atteindre 1.000°. La température est déterminée à l'aide du couple thermoélectrique de LE CHATELIER (fig. 1).

Un tel appareil permet de chauffer la substance à étudier à une température choisie, et aussi de recueillir les produits gazeux formés. En outre, la partie du tube de quartz, située à la sortie du four et refroidie par un serpentín en plomb à circulation d'eau, intervient comme paroi froide susceptible de condenser la totalité du soufre qui peut être dosé.

Chaque expérience est conduite de la manière suivante :

On introduit dans le tube de quartz une prise d'essai comprise entre 0 gr. 50 et 1 gr. d'hyposulfite de calcium à une molécule d'eau, qui est l'hydrate stable dans le vide sulfurique. On ferme au moyen du bouchon rodé, et on fait le vide dans l'appareil avec la trompe à mercure, en établissant temporairement la communication avec l'ampoule à anhydride phosphorique.

Le condenseur est plongé dans un vase de Dewar, refroidi par un mélange convenable de neige carbonique et d'acétone, de façon à éliminer de l'atmosphère l'eau provenant de la molécule de l'hyposulfite.

Le tube laboratoire est alors placé dans le four et chauffé.

Au cours des essais de durées variables, effectués à diverses températures, on note toutes les observa-

tions utiles, concernant l'apparition de la condensation d'eau ou de soufre, et celle du dégagement gazeux.

En fin d'expérience, on laisse refroidir, on fait le vide, puis on isole le tube de quartz du reste de l'appareil, afin d'éviter toute reprise d'eau par la substance chauffée.

On fait alors les déterminations suivantes :

1° Pesée du résidu contenu dans la nacelle, et analyse de ce dernier.

2° Dissolution dans le sulfure de carbone du soufre condensé sur la partie refroidie du tube, et pesée de ce dernier corps, après évaporation du dissolvant.

3° Mesure du volume gazeux recueilli dans l'éprouvette, par extraction jusqu'au vide au moyen de la trompe à mercure.

Avec ces données, nous avons les éléments permettant d'établir le mécanisme de la décomposition de l'hyposulfite de calcium, aux diverses températures.

Observations faites au cours d'une première expérience :

Nous avons fait une première expérience d'exploration, à la fin de laquelle la matière chauffée a été portée progressivement à une température de 1.000°, qui a été poursuivie pendant plusieurs jours, et dont la durée effective a été de vingt-cinq heures. A chaque interruption de la chauffe, nous avons eu soin d'isoler le tube laboratoire en fermant le robinet 2₁.

Au début, la substance a été portée à 60°, puis à 100°, par paliers de 10°, de demi-heure en demi-heure. A partir de ce moment, la température a été élevée par fractions de 50° toutes les trente minutes, jusqu'à 900°. La chauffe a été alors poursuivie à 900° pendant 9 heures, et, enfin, à 1.000° durant 6 heures.

Nous avons fait les observations suivantes :

Vers 80° apparaît un léger trouble opalescent, dans la zone refroidie du tube, s'accroissant légèrement dans la suite. La décomposition s'intensifie, et, vers 175°, on observe un dégagement net de vapeur d'eau. Entre 300° et 350°, la condensation du soufre devient très abondante, et la décomposition se poursuit ainsi jusque vers 600°. A partir de 650°, on constate alors l'apparition d'un dégagement gazeux qui devient de plus en plus abondant, au fur et à mesure que la température s'élève jusque vers 900°, puis qui diminue ensuite vers 1.000° et peut être considéré comme terminé à la fin de notre expérience.

Les résultats obtenus dans cet essai sont indiqués ci-après :

PRISE D'ESSAI	POIDS après expérience	SOUFRE libéré	SO ² dégagé
0,6429	0,2051	0.134	67 cm ³ 9 (0 g.0968 S)

Le résidu renferme presque uniquement de l'oxyde de calcium anhydre, accompagné d'une faible proportion de sulfate et de sulfure de calcium.

Sa composition est la suivante :

Ca O	0.170
SO ⁴ Ca	0.030
S Ca	Traces.

Cette expérience établit qu'il y a au moins deux phases distinctes dans la décomposition de l'hyposulfite de calcium : l'une s'effectuant au-dessous de 650°, avec condensation de soufre et d'eau sans dégagement de gaz sulfureux, l'autre se poursuivant au-dessus de cette température, avec formation supplémentaire d'anhydride sulfureux.

Nous avons effectué alors deux nouvelles séries d'essais :

- 1° entre 80° et 650° ;
- 2° entre 650° et 1.000°.

Expérience à 80°.

L'hyposulfite de calcium, pris à l'état de monohydrate, paraissant subir un début de décomposition vers 80°, nous avons maintenu ce sel, pendant six heures, à cette température.

PRISE D'ESSAI	SOUFRE LIBÉRÉ	RÉSIDU
1.1585	0.02	1.13
		S ² O ³ Ca, OH ² : 1.062
		SO ³ Ca..... 0.07

La proportion d'hyposulfite décomposé est très faible et correspond à 8.60 % du produit initial.

Expérience à 100°.

Durée de la chauffe : 6 heures.

PRISE D'ESSAI	SOUFRE LIBÉRÉ	RÉSIDU
0.8132	0.045	0.740
		$\left. \begin{array}{l} \text{S}^2\text{O}^3 \text{ Ca, OH}^2 \dots 0,578 \\ \text{SO}^3 \text{ Ca} \dots \dots 0,161 \end{array} \right\}$

Dans ce cas, la décomposition atteint 28,80 % de la quantité mise en œuvre, et s'effectue avec formation de soufre et de sulfite de calcium.

Expérience à 450°.

La température de 450° a été atteinte en 40 minutes, et elle a été maintenue pendant 6 heures. Entre 180°-200°, on observe un départ important de vapeur d'eau.

Le dépôt de soufre ne devient vraiment abondant que vers 350°, et ne paraît plus augmenter sensiblement après 2 heures de chauffe à 450°.

Les résultats trouvés sont les suivants :

PRISE D'ESSAI	SOUFRE LIBÉRÉ	RÉSIDU
0.4830	0.0912	0.3407 : $\text{SO}^3 \text{ Ca} \dots$ 0.3407

La décomposition de l'hyposulfite a été totale, et le résidu est constitué par du sulfite de calcium. On peut conclure de cet essai que l'équation représentative de la réaction est :



Expérience à 600°.

Montée en 45 minutes. Durée de l'essai : 12 heures.
Mêmes observations que précédemment.

PRISE D'ESSAI	SOUFRE		RÉSIDU		
	libéré			S	Ca
0.3031 {	S. 0.1141	0.057	0 gr. 2113 {	SCa .. 0.0123 corresp ^t à	0.0055
	Ca: 0.0713			SO ³ Ca. 0.1295 —	à 0.0345
				SO ⁴ Ca. 0.0714 —	à 0.0167
					0.0068
					0.0431
					0.021

De ces données, on déduit les rapports suivants .

	S libéré	S du résidu — S du SO ³ Ca	S du SO ⁴ Ca
	S initial	S du (SCa + SO ⁴ Ca)	S du SCa
Trouvé	0.5	1.	3.03
Théorie pour :			
S ² O ³ Ca = S + SO ³ Ca	0.5		
4 SO ³ Ca = SCa + 3 SO ⁴ Ca		1.	3.00

A cette température, à la décomposition initiale de l'hyposulfite de calcium en soufre et sulfite, se superpose une réaction secondaire due à la transformation partielle du sulfite formé en soufre et sulfate de calcium, ce qui est représenté par les deux équations :



Expérience à 700°.

Nous avons constaté, dans l'expérience préliminaire, un dégagement d'anhydride sulfureux vers 650°. Nous avons voulu vérifier ce fait dans cet essai.

Le tube a été porté en 45 minutes vers 650°, température à laquelle apparaît un faible départ de gaz sulfureux, puis à 700°. Comme dans les cas précédents, on observe d'abord une abondante condensation de soufre.

La durée de la chauffe a été de 6 heures.

PRISE D'ESSAI	SOUFRE libéré	SO ² dégagé	RÉSIDU	S	Ca
0,5996	S.. 0,2257 Ca: 0,1410	0,1100 (0,0064 S)	4 cm ³ 8 0,4125	SCa 0,0425, soit SO ² Ca... 0,1203, — SO ² Ca... 0,24 , — OCa 0,011 , —	0,018 0,032 0,057 0,008

d'où les rapports atomiques suivants :

	S libéré S initial	S du SO ² Ca S du SCa	S du SO ² Ca du OCa
Trouvé	0,49	3.16	1.
Théorie pour :			
S ² O ² Ca = S + SO ² Ca	0.5		
4 SO ² Ca = SCa + 3 SO ² Ca.....		3.00	
SO ² Ca = SO ² + OCa			1

En dehors de la décomposition secondaire du sulfite de calcium déjà signalée dans l'essai précédent, apparaît, dans ce cas, une nouvelle réaction s'effectuant aux dépens du même composé, avec formation de gaz sulfureux et d'oxyde de calcium, à savoir :



Expérience à 1.000°.

La température de 1.000° a été atteinte en une heure; elle a été maintenue pendant 6 heures.

En dehors de la condensation de soufre observée au cours de la chauffe, on constate, à partir de 650°, un dégagement gazeux qui s'accroît progressivement avec l'élévation de la température.

L'essai a été arrêté alors que la formation du gaz sulfureux se poursuivait encore.

PRISE	D'ESSAI	SOUFRE libéré	SO ² dégagé	RÉSIDU			S	Ca	
0.4456	{ S. . 0.1677 Ca: 0.1048	0.075	21 cm ³ l (0.03 S)	0.2640	{	SCa . .	0.0273, soit	0.0121	0.0152
						SO ² Ca	0.040 , —	0.0107	0.0133
						SO ² Ca :	0.154 , —	0.0370	0.0453
						OCa . .	0.0417, —		0.0298

ce qui permet de calculer :

	S libéré	S du SO ² Ca	S du SO ²
	S initial	S du SCa	Ca du OCa
Trouvé	0,45	3,05	1,24
Théorie pour :			
S ² O ² Ca = S + SO ² Ca	0,5		
4 SO ² Ca = SCa + 3 SO ² Ca		3,00	
SO ² Ca = SO ² + OCa			1,00

A 1.000°, le sel se décompose sensiblement, selon le même processus que précédemment, mais avec formation d'une proportion plus grande de chaux et de gaz sulfureux.

En résumé, la décomposition de l'hyposulfite de calcium monohydraté, chauffé dans le vide, s'effectue de la façon suivante :

1° Vers 80°, début d'altération; cette dernière s'ac-

croît rapidement dès que la température s'élève au-dessus de 180°, et devient très rapide à 450°.

Dans l'intervalle compris entre 80° à 450°, l'équation représentant la réaction est :



2° Vers 600°, la décomposition du sel se poursuit toujours selon la relation (1), mais il apparaît une réaction secondaire, qui est due à la transformation du sulfite de calcium, ayant pris naissance, en sulfate et sulfure de calcium :



3° A partir de 650° et au-dessus, on observe encore une décomposition initiale, selon l'équation (1), mais, dans ce cas, une partie du sulfite de calcium formé donne naissance à du gaz sulfureux et à de l'oxyde de calcium, et ce, d'autant plus que la température est plus élevée. De ce fait, à la relation (2) se superpose une troisième équation :



2° Décomposition dans l'air.

La décomposition à l'air, sous l'influence de la chaleur, s'effectue selon un mécanisme analogue à celui observé dans le vide.

Dès 80°, le sel commence à s'altérer, d'ailleurs extrêmement lentement, en donnant du soufre et du sulfite de calcium. Après 60 heures de séjour à cette

température, la quantité d'hyposulfite décomposé est seulement de 14 %.

Vers 400°, l'action de la chaleur conduit à une transformation rapide en soufre et sulfite de calcium.

A une température plus élevée, voisine de 700°, on trouve, tout d'abord, dans les produits de la décomposition, du sulfite, du soufre et du sulfate de calcium, et, finalement, presque uniquement du sulfate de calcium.

En présence d'air, l'hyposulfite de calcium se décompose donc selon un processus voisin de celui observé dans le vide.

A la fin de ce chapitre, nous ajouterons quelques observations, que nous avons faites, sur la stabilité du sel et de ses solutions, à la température ordinaire, étude que nous n'avons pu poursuivre en raison du temps qu'elle aurait nécessité pour être complète.

Nous avons déjà signalé, au cours de notre travail, que les solutions saturées du sel, vers 40°, se décomposent légèrement au contact de l'air. Les solutions saturées à froid se troublent après quelques jours et abandonnent un faible précipité blanc jaunâtre, constitué par un mélange de soufre et de sulfite de calcium.

Par contre, les solutions dont la concentration est inférieure à 20 pour 100 restent limpides après plusieurs mois.

Quant au sel lui-même, même à l'état de pureté, il ne peut être considéré comme un produit absolu-

ment stable, dans les conditions ordinaires de conservation. En effet, il se décompose à la longue, même lorsqu'il est enfermé dans des flacons parfaitement clos.

Un échantillon d'hexahydrate pur, maintenu en tube scellé depuis six mois, dans une atmosphère d'azote, est resté intact. Le même sel, mis au contact d'air, de gaz carbonique ou d'oxygène, présente un début d'altération après deux mois environ, qui va en s'accélégrant dans la suite. Au bout de six mois, le produit a pris une teinte jaune et un aspect humide. L'eau, l'oxygène, l'anhydride carbonique sont donc des agents qui interviennent pour provoquer sa décomposition qui, lorsqu'elle est amorcée, se poursuit relativement rapidement.

En outre, la présence de faibles quantités de sels étrangers, comme le chlorure de calcium en particulier, active notablement son altération. Cette constatation présente une certaine importance. Etant donné que dans le procédé de préparation de l'hyposulfite de calcium par double décomposition, ce sel intervient comme matière première première, il y a lieu d'en éviter un excès.

CONCLUSIONS

Les recherches poursuivies dans ce travail nous ont conduit aux résultats suivants :

1° L'hyposulfite de calcium à six molécules d'eau peut être obtenu très pur, et parfaitement cristallisé, par les deux types de procédés déjà connus dont nous avons fait l'étude critique, et précisé les modes opératoires :

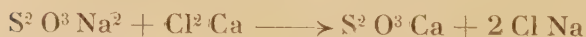
a) Préparation par décomposition d'une solution polysulfurée, au moyen de l'anhydride sulfureux.

Les conditions optima d'obtention du sel ont été établies. Celles-ci étant réalisées, les équations simples permettant d'expliquer la formation du sel (abstraction faite de faibles réactions secondaires d'oxydation au cours de la préparation de la solution polysulfurée) peuvent être considérées comme les suivantes :



b) Préparation par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de calcium.

L'étude de la solubilité du système :



a démontré que la réaction s'effectue, dans le sens

indiqué, sans formation, ni de sel double, ni de cristaux mixtes.

Il a permis de donner un mode rationnel de préparation susceptible de fournir un sel pur avec un rendement d'au moins 80 pour 100.

C'est ce procédé qui, dans les conditions que nous avons spécifiées, constitue le moyen le meilleur pour préparer l'hyposulfite de calcium.

2° La détermination de la solubilité dans l'eau de l'hyposulfite de calcium, à diverses températures (dans les limites de stabilité de sa solution) nous a permis d'établir une courbe qui présente deux points singuliers vers 2° et 30°.

3° L'hyposulfite de calcium hexahydraté est stable à la température de 18°, dans des atmosphères dont la tension de vapeur est comprise entre 9 et 12 m/m. de mercure. Il en résulte que, normalement, son état d'hydratation ne peut varier que dans de faibles limites.

4° Le sel à six molécules d'eau, maintenu au-dessus d'une solution sulfurique à 50 %, donne naissance à un monohydrate, stable dans le vide, en présence d'acide sulfurique ou d'anhydride phosphorique, et dont l'existence n'avait pas encore été signalée.

5° Par intervention d'une élévation de température, l'hexahydrate perd, à 30°, 5 molécules d'eau. Il est impossible d'obtenir une déshydratation plus complète, car, dès 80°, le monohydrate ainsi formé commence à s'altérer.

6° La décomposition du sel monohydraté, sous l'action de la chaleur, et dans le vide, se produit vers 80° et augmente très rapidement dès que la température s'accroît. Elle s'effectue, avec formation d'eau, de soufre et de sulfite de calcium, jusqu'à 450° :



A température plus élevée interviennent des réactions secondaires. Celles-ci sont dues à une transformation du sulfite de calcium déjà formé, qui s'opère essentiellement, selon que la température varie entre 600° et 1.000°, suivant l'une ou l'autre des relations ci-après :



7° L'hyposulfite de calcium hexahydraté, même à l'état de pureté, ne peut être considéré comme un produit absolument stable dans les conditions ordinaires de conservation. Il se transforme lentement, avec production de soufre et de sulfite de calcium. Cette décomposition ne s'observe pas, même après six mois, si le sel est maintenu dans une atmosphère d'azote.

VU, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
P. LEBEAU.

VU :
Le Doyen de la Faculté,
PAUL GUÉRIN.

VU et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
CHAPITRE PREMIER. — Description des méthodes analytiques utilisées	14
CHAPITRE II. — Etude critique des procédés de préparation	24
<i>a</i>) Préparation de l'hyposulfite de calcium par décomposition d'une solution polysulfurée au moyen de l'anhydride sulfureux.	25
<i>b</i>) Préparation de l'hyposulfite de calcium par double décomposition entre l'hyposulfite de sodium et le chlorure de calcium....	41
CHAPITRE III. — Propriétés de l'hyposulfite de calcium :	
<i>a</i>) Solubilité	52
<i>b</i>) Etude de la déshydratation de l'hyposulfite de calcium cristallisé.....	56
<i>c</i>) Décomposition du sel sous l'action de la chaleur	63
CONCLUSIONS	76
